

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 5月18日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第136599号

出 願 人

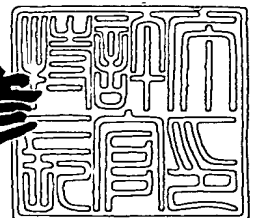
Applicant (s):

三菱マテリアル株式会社

2000年 6月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3048917

【書類名】 特許願

【整理番号】 98P01384

【提出日】 平成11年 5月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01J 11/00

【発明の名称】 F P D用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いた F  
P D

【請求項の数】 20

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町 1 - 2 9 7 三菱マテリアル株式会  
社 総合研究所内

【氏名】 桜井 英章

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町 1 - 2 9 7 三菱マテリアル株式会  
社 総合研究所内

【氏名】 山下 行也

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町 1 - 2 9 7 三菱マテリアル株式会  
社 総合研究所内

【氏名】 黒光 祥郎

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代表者】 秋元 勇巳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005315

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9721305

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 F P D 用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いた F P D

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板（1 3）の表面に形成された C a O、S r O 又は B a O 膜（1 4 a）と、該 C a O、S r O 又は B a O 膜（1 4 a）の表面に形成されたフッ化物層（1 4 b）とからなることを特徴とする F P D 用保護膜。

【請求項 2】 基板（1 3）の表面に形成された C a O、S r O 又は B a O 膜（3 4 a）が、フッ化物層にて被覆された C a O、S r O 又は B a O 粉末を用いて形成されたことを特徴とする F P D 用保護膜。

【請求項 3】 基板（1 3）の表面に形成されたアルカリ土類複合酸化物膜と、該アルカリ土類複合酸化物膜の表面に形成されたフッ化物層とからなることを特徴とする F P D 用保護膜。

【請求項 4】 基板（1 3）の表面に形成されたアルカリ土類複合酸化物膜が、フッ化物層にて被覆されたアルカリ土類複合酸化物粉末を用いて形成されたことを特徴とする F P D 用保護膜。

【請求項 5】 基板（1 3）の表面に形成された希土類酸化物膜と、該希土類酸化物膜の表面に形成されたフッ化物層とからなることを特徴とする F P D 用保護膜。

【請求項 6】 基板（1 3）の表面に形成された希土類酸化物膜が、フッ化物層にて被覆された希土類酸化物粉末を用いて形成されたことを特徴とする F P D 用保護膜。

【請求項 7】 基板（1 3）の表面に形成されたアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜と、該アルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の表面に形成されたフッ化物層とからなることを特徴とする F P D 用保護膜。

【請求項 8】 基板（1 3）の表面に形成されたアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜が、フッ化物層にて被覆されたアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末を用いて形成されたことを特徴とする F P D 用保護膜。

【請求項 9】 フッ化物層が、 $MO_xF_y$ （但し、 $0 \leq x < 2$ 、 $0 < y \leq 4$ ；M

は、Ca、Sr、Ba、アルカリ土類複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属と希土類金属との複合金属）であることを特徴とする請求項1ないし8記載のFPD用保護膜。

【請求項10】フッ化物層が、ガス状フッ素化剤とCaO、SrO、BaO又はアルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物との反応によって得られたことを特徴とする請求項1ないし9記載のFPD用保護膜。

【請求項11】ガス状フッ素化剤が、フッ素ガス、フッ化水素ガス、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 又は $\text{SF}_4$ のいずれかであることを特徴とする請求項10記載のFPD用保護膜。

【請求項12】フッ化物層の厚さが、0.1～1000nmであることを特徴とする請求項1ないし11のいずれかに記載のFPD用保護膜。

【請求項13】基板(13)の表面に、CaO、SrO、BaO又はアルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜(14a)を形成する工程と、該CaO、SrO、BaO又はアルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜(14a)をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより、前記該CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物膜、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜(14a)の表面にフッ化物層(14b)を形成する工程とを含むことを特徴とするFPD用保護膜の製造方法。

【請求項14】CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより、前記CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末をフッ化物層にて被覆する工程と、前記フッ化物層により被覆されたCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末とバインダと溶媒とを混合して

リ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物ペースト、或いはCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物分散液を調整する工程と、前記CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物ペースト、或いはCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物分散液を用いて基板の表面にCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜（34a）を形成する工程とを含むことを特徴とするFPD用保護膜の製造方法。

【請求項15】圧力が、1～760 Torrのガス状フッ素化剤によりCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜又はCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末を表面処理したことを特徴とする請求項13又は14記載のFPD用保護膜の製造方法。

【請求項16】ガス状フッ素化剤が、フッ素ガス、フッ化水素ガス、BF<sub>3</sub>、SbF<sub>5</sub>又はSF<sub>4</sub>のいずれかであることを特徴とする請求項13ないし15のいずれかに記載のFPD用保護膜の製造方法。

【請求項17】請求項2、4、6又は8記載のFPD用保護膜を形成するためにフッ化物膜にて被覆されたことを特徴とするCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物の粉末。

【請求項18】請求項17記載のフッ化物層にて被覆されたCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末とバインダと溶媒とを混合して調整されたことを特徴とするCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜形成用CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と

希土類酸化物との複合酸化物のペースト。

【請求項 19】 請求項 17 記載のフッ化物層にて被覆された CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末とバインダと溶媒とを混合して調整されたことを特徴とする CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜形成用 CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物の分散液。

【請求項 20】 請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の保護膜を用いたことを特徴とする FPD。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、PDP (plasma display panel: プラズマディスプレイパネル)、PALC (plasma addressed liquid crystal display) 等の FPD (flat panel display) 用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いた FPD に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法やイオンプレーティング法などの真空プロセスを用いて FPD の保護膜を形成する方法と比較し、低コストで量産性に優れた保護膜の形成方法として、MgO 粉末、Mg(OH)<sub>2</sub> 粉末及び MgO 粉末と Mg(OH)<sub>2</sub> の混合粉末、或いは希土類酸化物粉末を含有したペースト又はコーティング液を用い、スクリーン印刷法、スピコート法、スプレーコート法などの湿式プロセスにより形成する方法が提案されている（例えば、特開平 3-67437 号、特開平 7-220640 号、特開平 7-147136 号、特開平 7-335134 号、特開平 8-111177 号、特開平 8-111178 号、特開平 8-212917 号、特開平 6-325696 号、特開平 8-

1 6 7 3 8 1 号、特開平 8 - 2 6 1 4 2 5 号、特開平 9 - 1 2 9 4 0 号、特開平 9 - 1 2 9 7 6 号、特開平 8 - 9 6 7 1 8 号など）。

また、この種の保護膜として、背面ガラス基板上に放電維持電極対と誘電体層と保護層とが積層され、前面ガラス基板の裏面に蛍光体層が形成され、両基板間に放電により紫外線を発生する不活性ガスが封止され、更に保護層が二次電子放出材料のフッ素化  $MgO$  により形成されたプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料が開示されている（特開平 7 - 2 0 1 2 8 0 号）。この二次電子放出材料では、保護層は  $MgO$  を構成する酸素の一部をフッ素で置換する、即ち  $MgO$  イオン結晶を形成する格子の酸素原子位置の一部をフッ素原子で置換することにより、 $MgO_{1-x}F_y$ （但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）の一般式で表わされるフッ素化  $MgO$  にて構成される。

このプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料では、保護層として  $MgO_{1-x}F_y$  で表わされるフッ素化  $MgO$  を用いたので、原子価制御により局在準位が得られ、放電開始電圧を下げることができる。この結果、高精細のパネル形成が可能となり、経時的にも安定な保護膜が得られるようになっている。

#### 【0 0 0 3】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記従来の各公報に記載された保護膜の形成方法では、 $MgO$  粉末、 $Mg(OH)_2$  粉末、あるいは  $MgO$  と  $Mg(OH)_2$  の混合粉末を焼成して得られた  $MgO$  粉末や希土類酸化物粉末が微粒子であるため、表面積が大きく、この表面は大気中の炭酸ガスと比較的容易に反応して炭酸塩に変化するおそれがあった。このため FPD の放電中に炭酸ガスが放電空間中に放出され、放電特性が低下する問題点があった。

また、上記従来の特開平 7 - 2 0 1 2 8 0 号公報に示されたプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料では、保護層全体が  $MgO_{1-x}F_y$  で表わされるフッ素化  $MgO$  により構成され、この保護層と基板（誘電体層）との熱膨張係数の差が比較的大きいため、保護層として  $MgO$  膜を用いた場合より保護層と基板（誘電体層）との密着性及び整合性が低下し、かつ電気絶縁性が劣る問題点があった。



本発明の第 1 の目的は、基板（誘電体層）との密着性及び整合性の低下を防止でき、かつ電気絶縁性の低下を防止できる、F P D 用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第 2 の目的は、C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜中の C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物が大気中の C O<sub>2</sub> ガスと反応するのをフッ化物層が阻止することにより、C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物が F P D に有害な C a、S r、B a、アルカリ土類複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属と希土類金属の複合金属の炭酸塩に変質するのを防止できる、即ち C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物の複合酸化物膜の耐環境性を向上できる、F P D 用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第 3 の目的は、C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物の複合酸化物膜の表面、或いは C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜を形成する C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物の複合酸化物粉末の表面に、二次電子放出能の高いフッ化物層を比較的容易に形成できる、F P D 用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第 4 の目的は、製造工程を大幅に低減・短縮できる、保護膜を用いた F P D を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係わる発明は、図 1 に示す様に、基板 1 3 の表面に形成された C a O、S r O 又は B a O 膜 1 4 a と C a O、S r O 又は B a O 膜 1 4 a の表面に形成されたフッ化層 1 4 b とを備えた F P D 用保護膜である。

この請求項 1 に記載された FPD 用膜では、CaO、SrO 又は BaO 膜 14 a の表面がフッ化物層 14 b により被覆されるため、FPD 10 (図 2 参照) の製造過程において保護膜 14 が大気中に長時間曝されても、CaO、SrO 又は BaO 膜 14 a 中の CaO、SrO 又は BaO が大気中の CO<sub>2</sub> ガスと殆ど反応しない。この結果、CaO、SrO 又は BaO 14 a 中の CaO、SrO 又は BaO が FPD 10 の機能を損なうおそれのある炭酸塩 SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub> 又は BaCO<sub>3</sub> に変質することが殆どない。

また、基板 13 には保護膜 14 のうち基板 13 と熱膨張係数が略同一の CaO、SrO 又は BaO 膜 14 a が接着されるので、熱サイクルにより保護膜 14 が基板 13 から剥離せず、保護膜 14 の基板 13 に対する密着性および整合性が極めて良好となる。

【0005】

請求項 2 に係わる発明は、図 3 に示す様に、基板 13 の表面に形成される CaO、SrO 又は BaO 膜 34 a がフッ化物層にて被覆された CaO、SrO 又は BaO 粉末を用いて形成された FPD 用保護膜である。

この請求項 2 に記載された FPD 用保護膜では、CaO、SrO 又は BaO 粉末の表面がフッ化物層により被覆されるため、FPD 10 (図 4 参照) の製造過程において保護膜 34 が大気中に長時間曝されても、CaO、SrO 又は BaO 膜 34 a 中の CaO、SrO 又は BaO が大気中の CO<sub>2</sub> ガスと殆ど反応しない。この結果、CaO、SrO 又は BaO 膜 34 a 中の CaO、SrO 又は BaO が FPD 10 の機能を損なうおそれのある炭酸塩 SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub> 又は BaCO<sub>3</sub> に変質することが殆どない。また、CaO、SrO 又は BaO 粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のない SrO、CaO 又は BaO 粉末と略同一であり、より好ましい。

【0006】

請求項 3 に係わる発明は、図 1 に示す様に、基板 13 の表面に形成されたアルカリ土類複合酸化物膜 14 a とアルカリ土類複合酸化物膜 14 a の表面に形成されたフッ化層 14 b とを備えた FPD 用保護膜である。

この請求項 3 に記載された FPD 用膜では、アルカリ土類複合酸化物膜 14 a

の表面がフッ化物層 1 4 b により被覆されるため、F P D 1 0（図 2 参照）の製造過程において保護膜 1 4 が大気中に長時間曝されても、アルカリ土類複合酸化物膜 1 4 a 中のアルカリ土類複合酸化物が大気中の  $\text{CO}_2$  ガスと殆ど反応しない。この結果、アルカリ土類複合酸化物 1 4 a 中のアルカリ土類複合酸化物が F P D 1 0 の機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質することが殆どない。ここにアルカリ土類複合酸化物としては、例えば、 $(\text{Ca} \cdot \text{Sr}) \text{O}$ 、 $(\text{Mg} \cdot \text{Sr}) \text{O}$  又は  $(\text{Sr} \cdot \text{Ba}) \text{O}$  が挙げられる。

また、基板 1 3 には保護膜 1 4 のうち基板 1 3 と熱膨張係数が略同一のアルカリ土類複合酸化物膜 1 4 a が接着されるので、熱サイクルにより保護膜 1 4 が基板 1 3 から剥離せず、保護膜 1 4 の基板 1 3 に対する密着性および整合性が極めて良好となる。

#### 【0007】

請求項 4 に係わる発明は、図 3 に示す様に、基板 1 3 の表面に形成されるアルカリ土類複合酸化物膜 3 4 a がフッ化物層にて被覆されたアルカリ土類複合酸化物粉末を用いて形成された F P D 用保護膜である。

この請求項 4 に記載された F P D 用保護膜では、アルカリ土類複合酸化物粉末の表面がフッ化物層により被覆されるため、F P D 1 0（図 4 参照）の製造過程において保護膜 3 4 が大気中に長時間曝されても、アルカリ土類複合酸化物膜 3 4 a 中のアルカリ土類複合酸化物が大気中の  $\text{CO}_2$  ガスと殆ど反応しない。この結果、アルカリ土類複合酸化物膜 3 4 a 中のアルカリ土類複合酸化物が F P D 1 0 の機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質することが殆どない。また、アルカリ土類複合酸化物粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のないアルカリ土類複合酸化物粉末と略同一であり、より好ましい。ここにアルカリ土類複合酸化物としては、例えば、 $(\text{Ca} \cdot \text{Sr}) \text{O}$ 、 $(\text{Mg} \cdot \text{Sr}) \text{O}$  又は  $(\text{Sr} \cdot \text{Ba}) \text{O}$  が挙げられる。

#### 【0008】

請求項 5 に係わる発明は、図 1 に示す様に、基板 1 3 の表面に形成された希土類酸化物膜 1 4 a と希土類酸化物膜 1 4 a の表面に形成されたフッ化層 1 4 b とを備えた F P D 用保護膜である。

この請求項 5 に記載された F P D 用膜では、希土類酸化物膜 1 4 a の表面がフッ化物層 1 4 b により被覆されるため、F P D 1 0 (図 2 参照) の製造過程において保護膜 1 4 が大気中に長時間曝されても、希土類酸化物膜 1 4 a 中の希土類酸化物が大気中の  $\text{CO}_2$  ガスと殆ど反応しない。この結果、希土類酸化物膜 1 4 a 中の希土類酸化物が F P D 1 0 の機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質することが殆どない。

また、基板 1 3 には保護膜 1 4 のうち基板 1 3 と熱膨張係数が略同一の希土類酸化物膜 1 4 a が接着されるので、熱サイクルにより保護膜 1 4 が基板 1 3 から剥離せず、保護膜 1 4 の基板 1 3 に対する密着性および整合性が極めて良好となる。ここに希土類酸化物としては、例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$  又は  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  が挙げられる。

【0009】

請求項 6 に係わる発明は、図 3 に示す様に、基板 1 3 の表面に形成される希土類酸化物膜 3 4 a がフッ化物層にて被覆された希土類酸化物粉末を用いて形成された F P D 用保護膜である。

この請求項 6 に記載された F P D 用保護膜では、希土類酸化物粉末の表面がフッ化物層により被覆されるため、F P D 1 0 (図 4 参照) の製造過程において保護膜 3 4 が大気中に長時間曝されても、希土類酸化物膜 3 4 a 中の希土類酸化物が大気中の  $\text{CO}_2$  ガスと殆ど反応しない。この結果、希土類酸化物膜 3 4 a 中の希土類酸化物が F P D 1 0 の機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質することが殆どない。また、希土類酸化物粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のない希土類酸化物粉末と略同一であり、より好ましい。ここに希土類酸化物としては、例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$  又は  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  が挙げられる。

【0010】

請求項 7 に係わる発明は、図 1 に示す様に、基板 1 3 の表面に形成されたアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a とアルカリ土類酸化物と

希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a の表面に形成されたフッ化層 1 4 b とを備えた F P D 用保護膜である。

この請求項 7 に記載された F P D 用膜では、アルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a の表面がフッ化物層 1 4 b により被覆されるため、F P D 1 0 (図 2 参照) の製造過程において保護膜 1 4 が大気中に長時間曝されても、アルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a 中のアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物が大気中の  $\text{CO}_2$  ガスと殆ど反応しない。この結果、アルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a 中のアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物が F P D 1 0 の機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質することが殆どない。

また、基板 1 3 には保護膜 1 4 のうち基板 1 3 と熱膨張係数が略同一のアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a が接着されるので、熱サイクルにより保護膜 1 4 が基板 1 3 から剥離せず、保護膜 1 4 の基板 1 3 に対する密着性および整合性が極めて良好となる。ここに複合酸化物としては、例えば、 $\text{MR e}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  又は  $\text{Ba}$  等のアルカリ土類金属； $\text{Re} = \text{Gd}$ 、 $\text{Y}$ 、又は  $\text{La}$  等の希土類金属)、また、例えば、アルカリ土類酸化物に、数モル%程度希土類化合物を添加したものでもよい。 $\text{MO} : \text{ReO}$  (具体例、 $\text{MgO} : \text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} : \text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} : \text{Y}_2\text{O}_3$  等)

【0 0 1 1】

請求項 8 に係わる発明は、図 3 に示す様に、基板 1 3 の表面に形成されるアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 3 4 a がフッ化物層にて被覆されたアルカリ土類酸化物と希土類酸化物粉末を用いて形成された F P D 用保護膜である。

この請求項 8 に記載された F P D 用保護膜では、アルカリ土類酸化物と希土類酸化物粉末の表面がフッ化物層により被覆されるため、F P D 1 0 (図 4 参照) の製造過程において保護膜 3 4 が大気中に長時間曝されても、アルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 3 4 a 中のアルカリ土類酸化物と希土類酸化物が大気中の  $\text{CO}_2$  ガスと殆ど反応しない。この結果、アルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 3 4 a 中のアルカリ土類酸化物と希土類酸化物が F

P D 1 0 の機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質することが殆どない。また、アルカリ土類酸化物と希土類酸化物との粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のないアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との粉末と略同一であり、より好ましい。ここに複合酸化物としては、例えば、 $M R e_2 O_4$  ( $M = M g, C a, S r$  又は  $B a$  等のアルカリ土類金属； $R e = G d, Y$ 、又は  $L a$  等の希土類金属)、また、例えば、アルカリ土類酸化物に、数モル%程度希土類化合物を添加したものでよい。 $M O : R e O$  (具体例、 $M g O : L a_2 O_3$ ,  $M g O : S c_2 O_3$ ,  $M g O : Y_2 O_3$  等)

## 【0 0 1 2】

請求項 9 から 1 2 に係わる発明は、フッ化物層は、 $M O_x F_y$  ( $0 \leq x < 2$ ,  $0 < y \leq 4$ ； $M$  は、 $C a, S r, B a$ 、アルカリ土類複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属と希土類金属との複合金属)であることが好ましく、フッ化物層をガス状フッ素化剤と  $C a O, S r O, B a O$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物との反応によって得ることが好ましい。更に、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $B F_3$ 、 $S b F_5$  又は  $S F_4$  のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、フッ化物層の厚さを  $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲内に設定することが好ましいとしている。

## 【0 0 1 3】

請求項 1 3 に係わる発明は、図 1 に示す様に、基板 1 3 の表面に  $C a O, S r O, B a O$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a を形成する工程と、 $C a O, S r O, B a O$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより  $C a O, S r O, B a O$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a の表面にフッ化物層 1 4 b を形成する工程とを含む F P D の保護膜の製造方法である。

## 【0 0 1 4】

請求項 1 4 に係わる発明は、図 3 に示す様に、 $C a O, S r O, B a O$ 、アル

カリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末をフッ化物層にて被覆する工程と、フッ化物層により被覆されたCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末とバインダと溶媒とを混合したCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物ペースト、又はCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物分散液を調整する工程と、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物ペースト又は分散液を用いて基板の表面にCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜34aを形成する工程とを含むFPD用保護膜の製造方法である。

【0015】

この13または14に記載されたFPD用保護膜の製造方法では、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物膜14a又は34a中のCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物がFPD10の機能にとって有害な炭酸塩に殆ど変質しないため、後工程で上記炭酸塩を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPD10の製造コストを低減できる。

【0016】

また、請求項15または16のFPD用保護膜の製造方法において、圧力が1～760 Torrのガス状フッ素化剤によりCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜あるいはCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末を表面処理

することが好ましく、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 又は $\text{SF}_4$ のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。

【0017】

請求項17に係わる発明は、請求項2、4、6のいずれか記載のFPD用保護膜を形成するフッ化物層に被覆された $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物の粉末である。

【0018】

請求項18に係わる発明は、請求項14ないし16記載のFPD用保護膜の製造方法で使用される $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物のペーストである。

【0019】

請求項19に係わる発明は、請求項14ないし16記載のFPD用保護膜の製造方法で使用される $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物の分散液である。

【0020】

請求項20に係わる発明は、請求項1ないし12のいずれかに記載の保護膜を用いたことを特徴とするFPDである。この請求項20に記載されたFPDでは、FPDの製造工程を大幅に低減・短縮できるので、安価にFPDを製造できる。

【0021】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の第1の実施の形態を図面に基づいて説明する。

本発明のFPDとしてPDP、PALC等が挙げられる。この実施の形態では、PDPについて説明する。

図1及び図2に示す様に、AC型のPDP10は背面ガラス基板11上に所定



の間隔をあけて形成された隔壁 1 2 を介して前面ガラス基板 1 3 を被覆せることにより構成される。前面ガラス基板 1 3 の両面のうち背面ガラス基板 1 1 に対向する面には表示電極 1 6 及び透明誘電体層 1 7 を介して  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a が形成され、この  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a の表面にはフッ化物層 1 4 b が形成される。背面ガラス基板 1 1 上には放電セル 1 8 内に位置し、かつ上記表示電極 1 6 に対向するようにアドレス電極 1 9 が形成される。また放電セル 1 8 内には隔壁 1 2 の側面から背面ガラス基板 1 1 の上面にかけて蛍光体層 2 1 が形成される。更に放電セル 1 8 内には放電ガス（図示せず）が注入される。

#### 【0 0 2 2】

上記フッ化物層 1 4 b は、 $\text{MO}_x\text{F}_y$  ( $0 \leq x < 2$ ,  $0 < y \leq 4$  : M は、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、アルカリ土類複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属と希土類金属との複合金属) であり、例えば、 $\text{MF}_2$  層、 $\text{MO}_{0.5}\text{F}$  層、 $\text{MO}_{0.25}\text{F}_{1.5}$  層、 $\text{MF}_4$  層、 $\text{MOF}_2$  層、 $\text{MF}_3$  層、 $\text{MOF}$  層、 $\text{MF}_{2.66}$  層、又は  $\text{MOF}_{0.66}$  層等である。また、フッ化物層 1 4 b は  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a を形成する  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物とガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$  又は  $\text{SF}_4$  のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。また、フッ化物層 1 4 b の厚さは  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物の  $\text{CO}_2$  ガスとの反応阻止向上と、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物及びガス状フッ素化剤の反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは 0.1 ~ 1000 nm の範囲内、更に好ましくは 0.1 ~ 100 nm の範囲内に形成される

。フッ化物層 1 4 b の厚さを 0. 1 ~ 1 0 0 0 n m の範囲内に限定したのは、1 0 0 0 n m を越えると C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物及びガス状フッ素化剤の反応時間が長くなって作業性が悪くなるためである。

【 0 0 2 3 】

このように構成された P D P の保護膜の製造方法を説明する。

[ 1 ] 蒸着法による C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の形成。

先ず、図 1 に示すように、前面ガラス基板 1 3 の表面に表示電極 1 6 となる A g や A u 等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板 1 3 の表面に透明誘電体層 1 7 となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板 1 3 の表面全体に塗布し乾燥する。上記前面ガラス基板 1 3 を大気中で 1 0 0 ~ 2 0 0 ℃ に 1 0 ~ 6 0 分間保持して乾燥した後に、大気中で 5 0 0 ~ 6 0 0 ℃ に 1 0 ~ 6 0 分間保持して焼成する。

次に、純度 9 9. 5 % 以上の C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法等の蒸着法により上記ガラス基板 1 3 の透明誘電体層 1 7 表面を覆うように蒸着して C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 を形成する。この C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 の成膜条件は、加速電圧が 5 ~ 3 0 k V、蒸着圧力が  $0. 1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2}$  P a、蒸着距離が 1 0 0 ~ 1 0 0 0 m m の範囲内にあることが好ましい。更にこの前面ガラス基板 1 3 をガス状フッ素化剤雰囲気中（温度 5 ~ 1 0 0 ℃）に 0. 1 ~ 1 2 0 分間保持して C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a の表面を改質し、C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a の表面にフ

ッ化物層 14b を形成する。上記ガス状フッ素化剤としては、フッ素ガス、フッ化水素ガス、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$  又は  $\text{SF}_4$  のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、このガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは 1 ～ 760 Torr、更に好ましくは 10 ～ 300 Torr の範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を 1 ～ 760 Torr の範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

#### 【0024】

[2] スパッタリング法による  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の形成。

先ず上記 [1] と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度 99.5% 以上の 5 インチサイズの  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物ターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜を形成する。この  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の成膜条件は、高周波出力が 1 kW、スパッタ圧力が 0.50 ～ 3.0 Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が 5 ～ 50%、基板温度が 20 ～ 300℃ の範囲内であることが好ましい。

次に、上記 [1] と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の表面を改質し、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の表面にフッ化物層を形成する。

#### 【0025】

[3] スクリーン印刷法による  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の形成。

予め気相法や液中合成法等により平均粒径が $50 \sim 2000 \text{ \AA}$ の $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末を作製しておく。先ず前面ガラス基板の表面に表示電極となる $\text{Ag}$ や $\text{Au}$ 等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板の表面に透明誘電体相となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガス基板の表面全体に塗布し乾燥する。次いで $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜となる $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合して $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物ペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層の表面全体に塗布し乾燥する。

上記バインダとしては、アルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセトネート（例えば、有機酸カルシウム、カルシウムアルコキシド、カルシウムアセチルアセトネート）や、エチルセルロース、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としては $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は $0 \sim 10$ 重量%、 $10 \sim 100$ 重量%、及び $0 \sim 30$ 重量%に設定されることが好ましい。

次に上記前面ガラス基板を大気中で $100 \sim 200^\circ\text{C}$ に $10 \sim 60$ 分間保持して乾燥した後に、大気中で $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に $10 \sim 60$ 分間保持して焼成する。更に上記〔1〕と同様に前記ガラス基板をガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の表面を改質し、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の表面にフッ化物層を形成する。

## 【 0 0 2 6 】

〔 4 〕 スピンコート法による  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の形成。

上記〔 3 〕と同様に、前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜となる  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合して  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしては、アルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセネート（例えば、カルシウムアルコキシド、有機酸カルシウム、カルシウムアセチルアセトネート）や、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としては、アルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は 0 ～ 4 0 重量%、0. 1 ～ 1 0 重量%及び 5 5 ～ 9 9. 9 重量%に設定されることが好ましい。この前面ガラス基板を大気中で 4 0 ～ 1 0 0 ℃に 5 ～ 6 0 分間保持して乾燥した後に大気中で 5 0 0 ～ 6 0 0 ℃に 1 0 ～ 6 0 分間保持して焼成し、更に上記〔 1 〕と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の表面を改質し  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の表面にフッ化物層を形成する。

## 【 0 0 2 7 】

このように製造された PDP の保護膜では、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との

複合酸化物膜 1 4 a の表面がフッ化物層 1 4 b により被覆されるため、PDP 1 0 の製造過程において保護膜 1 4 が大気中に長時間曝されても、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a 中の CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物が大気中の CO<sub>2</sub> ガスと殆ど反応しない。この結果、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a 中の CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a 中の CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物が PDP 1 0 の機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質することは殆どないので、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a の耐環境性を向上できる。

## 【0028】

また、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a 中の CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物が炭酸塩に殆ど変質しないため、後工程で上記炭酸塩を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、PDP 1 0 の製造コストを低減できる。

## 【0029】

更に透明誘電体層 1 7 には、保護膜 1 4 のうち誘電体層 1 7 と熱膨張係数が略同一の CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 1 4 a が接着されるので、熱サイクルにより保護膜 1 4 が透明誘電体層 1 7 から剥離せず、保護膜 1 4 の誘電体層 1 7 にたいする密着性及び整合性が極めて良好となる。

## 【0030】

図 3 及び図 4 は、本発明の第 2 の実施の形態を示す。（図 3 及び図 4 において

図 1 及び図 2 と同一符号は同一部品を示す。)

この実施の形態では、前面ガラス基板 1 3 の表面に表示電極 1 6 及び透明誘電体層 1 7 を介して保護膜 3 4 である  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 3 4 a が形成される。この  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 3 4 a がフッ化物層にて被覆された  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末を用いて形成される。上記フッ化物層は第 1 の実施の形態のフッ化物層と同様に、 $\text{MO}_x\text{F}_y$  ( $0 \leq x < 2$ ,  $0 < y \leq 4$  : M は、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、アルカリ土類複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属と希土類金属との複合金属) であり、例えば、 $\text{MF}_2$  層、 $\text{MO}_{0.5}\text{F}$  層、 $\text{MO}_{0.25}\text{F}_{1.5}$  層、 $\text{MF}_4$  層、 $\text{MOF}_2$  層、 $\text{MF}_3$  層、 $\text{MOF}$  層、 $\text{MF}_{2.66}$  層又は  $\text{MOF}_{0.66}$  層等である。またフッ化物層は  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物とガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$  又は  $\text{SF}_4$  のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層の厚さは  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物の  $\text{CO}_2$  ガスとの反応阻止向上と、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物及びガス状フッ素化剤の反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは  $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲内、更に好ましくは  $0.1 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲内に形成される。フッ化物層の厚さを  $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲内に限定したのは、 $1000 \text{ nm}$  を越えると  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物及びガス状フッ素化剤の反応時間が長くなって作業性が悪くなるためである。上記以外は第 1 の実施の形態と同一に構成される。

【0031】

この様に構成されたPDPの保護膜の製造方法を説明する。

[1] スクリーン印刷法によるCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の形成。

先ず気相法又は液中合成法等により平均粒径が50～2000ÅのCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末を作製する。次いでこれをガス状フッ素化剤雰囲気中（温度5～100℃）に0.1～10分間保持してCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末の表面を改質し、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末の表面にフッ化物層を形成する。上記ガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF<sub>3</sub>、SbF<sub>5</sub>又はSF<sub>4</sub>のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、このガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは1～760Torr、更に好ましくは10～300Torrの範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を1～760Torrの範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

次に、図3に示すように、前面ガラス基板13の表面に表示電極16となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板13の表面に透明誘電体層17となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板13の表面全体に塗布し乾燥する。またCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜34aとなるCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末（上記表面がフッ化物層により被覆されたCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末）、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化



物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物ペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層 1 7 の表面全体に塗布し乾燥する。上記バインダとしては、アルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセネート（例えば、有機酸カルシウム、カルシウムアルコキシド、カルシウムアセチルアセネート）や、エチルセルロース、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としては、 $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。

また上記 CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は 0.1～10 重量%、10～99.9 重量%及び 0～30 重量%に設定されることが好ましい。更に上記前面ガラス基板 1 3 を大気中で 100～200℃に 10～60 分間保持して乾燥した後に、大気中で 500～600℃に 10～60 分間保持して焼成する。

#### 【0032】

〔2〕スピスコート法による CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の形成。

先ず上記〔1〕と同様にして CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末の表面をフッ化物層により被覆する。次に前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜となる CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末（上記表面がフッ化物層により被覆された CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末）、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合して CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物分散液を調製し、この分散液をスピスコート法により上記

透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしては、アルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセネート（例えば、カルシウムアルコキシド、有機酸カルシウム、カルシウムアセチルアセトネート、トリフルオロ酢酸カルシウム、カルシウムトリフルオロアセチルアセトネート、カルシウムヘキサフルオロアセチルアセトネート）や、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としては、アルコール、セロソルブ等がもちいられる。又上記  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は 1～40 重量%、0.1～10 重量%及び 55～98.9 重量%に設定されることが好ましい。更に上記前面ガラス基板を大気中で 40～100℃に 5～60 分間保持して乾燥した後に、大気中で 500～600℃に 10～60 分間保持して焼成する。

このように製造された PDP 用保護膜では、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 34a となる  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末の表面がフッ化物層により被覆されるため、PDP 10 の製造過程において  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 34a が大気中に長時間曝されても、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 34a 中の  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末が PDP 10 の機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質することは殆どないので、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 34a の耐環境性を向上できる。

また  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜 34a 中の  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と

希土類酸化物との複合酸化物粉末が P D P 1 0 の機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質しないため、後工程で上記炭酸塩を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、P D P 1 0 の製造コストを低減できる。

更に上記 C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末の表面を被覆するフッ化物層はきわめて薄いため、この C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末の機械的特性はフッ化物層のない C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末と略同一である。

なお、上記第 1 及び第 2 の実施の形態では、F P D として P D P を挙げたが、前面ガラス基板の表面に保護膜として C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜を形成するものであれば P A L C 等でもよい。

【 0 0 3 3 】

#### 【実施例】

次に、本発明の実施例を比較例と共に具体的に詳しく説明する。

#### 〔実施例 A - 1 〕

先ず図 1 に示すように、厚さ 3 m m の前面ガラス基板 1 3 の表面に A g の表示電極 1 6 (膜厚 5  $\mu$  m) をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層 1 7 (膜厚 2 0  $\mu$  m) をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板 1 3 を大気中で 1 5 0  $^{\circ}$  C に 3 0 分間保持して乾燥した後に、大気中で 5 5 0  $^{\circ}$  C に 3 0 分間保持して焼成した。

次に純度 9 9 . 8 % の C a O 焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法により上記ガラス基板 1 3 の透明誘電体層 1 7 の表面を覆うように蒸着して C a O 膜 1 4 a を形成した。この C a O 膜 1 4 の成膜条件は、加速電圧が 1 0 k V、蒸着圧力が  $1 \times 1 0^{-2}$  P a、蒸着距離が 2 0 0 m m であった。更にこのガラス基板 1 3 を表 1 に示す条件で C a O の表面を改質し、C a O 膜 1 4 a の表面にフッ化物層 1 4 b を形成したこのガラス基板 1 3 を実施例 A - 1 とした。

## 【 0 0 3 4 】

## 〔実施例 A - 2 ~ A - 1 3 〕

実施例 A - 1 と同様にガラス基板の表面に C a O 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を表 1 に示す夫々の条件で C a O 膜の表面を改質し、C a O 膜の表面にフッ化物層を形成した。これらガラス基板を夫々実施例 A - 2 ~ A - 1 3 とした。

## 【 0 0 3 5 】

## 〔実施例 A - 1 4 〕

先ず実施例 A - 1 と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度 9 9 . 9 9 % ( 4 N ) の 5 インチサイズの C a O ターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように C a O 膜を形成する。この C a O 膜の成膜条件は、高周波出力が 1 k W 、スパッタ圧力が 1 . 0 P a 、アルゴンガスに対する酸素濃度が 2 0 % 、基板温度が 1 0 0 ° C であった。

次に上記実施例 A - 1 と同様にガラス基板を表 2 に示す条件で、C a O 膜の表面を改質し、C a O 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 A - 1 4 とした。

## 【 0 0 3 6 】

## 〔実施例 A - 1 5 ~ A - 1 8 〕

実施例 A - 1 4 と同様にガラス基板の表面に C a O 膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を、表 2 に示す夫々の条件で、C a O 膜の表面を改質し、C a O 膜の表面にフッ化物層を形成した。これらガラス基板を夫々実施例 A - 1 5 ~ A - 1 8 とした。

## 【 0 0 3 7 】

## 〔実施例 A - 1 9 〕

先ず厚さ 3 m m の前面ガラス基板 1 3 の表面に A g の表示電極 1 6 ( 膜厚 5  $\mu$  m ) をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層 ( 膜厚 2 0  $\mu$  m ) をスクリーン印刷法により形成した。次いで C a O 成分を含むバインダとして、2 - エチルヘキサン酸カルシウムを 7 9 重量%と、C a O 成分を含まないバインダとしてエチルセルロースを 2 重量%と、溶媒として  $\alpha$  - テルピオ

ールを19重量%を混合してCaOペーストを調製し、このCaOペーストを上記ガラス基板上にスクリーン印刷法により塗布してCaO膜を形成した。

次いで上記ガラス基板を大気中で150℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で550℃に30分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を表2に示す条件にてCaO膜の表面を改質し、CaO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例A-19とした。

【0038】

〔実施例A-20～A-23〕

実施例A-19と同様にガラス基板の表面にCaO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を夫々表2に示した条件で、CaO膜の表面を改質し、CaO膜の表面にフッ化物層を夫々形成した。これらガラス基板を実施例A-20～A-23とした。

【0039】

〔実施例A-24〕

先ず厚さ3mmのガラス基板の表面にAgの表示電極16（膜厚5 $\mu$ m）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜厚20 $\mu$ m）をスクリーン印刷法により形成した。次いでCaO成分を含むバインダとしてカルシウムジメトキシドを1.25重量%と溶媒としてメチルセロソルブを98.75重量%とを混合して均一なCaOコーティング液を調製し、このコーティング液を上記ガラス基板上にスピコート法により塗布してCaO膜を成膜した。

次に上記ガラス基板を大気中で60℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で580℃に10分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を表2に示した条件にて、CaO膜の表面を改質し、CaO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例A-24とした。

【0040】

〔実施例A-25～A-28〕

実施例A-24と同様にガラス基板の表面にCaO膜をスピコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を表2に示す条件下で、夫々CaO

膜の表面を改質し、このガラス基板の表面にフッ化物層を夫々形成した。

これらガラス基板を実施例 A - 2 5 ~ A - 2 8 とした。

【 0 0 4 1 】

[ 実施例 A - 2 9 ]

水中合成法により作製した平均粒径が 5 0 0 Å の C a O 粉末 5 g を、表 3 に示す条件下で処理し、C a O 粉末の表面を改質した。即ち C a O 粉末の表面をフッ化物層により被覆した。この C a O 粉末実施例 2 9 の C a O 粉末とした。

一方、図 3 に示すように、厚さ 3 m m の前面ガラス基板 1 3 の表面に A g の表示電極 1 6 (厚さ 5 μ m) をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層 1 7 (膜厚 2 0 μ m) をスクリーン印刷法により形成した。次いで上記表面がフッ化物層により被覆された C a O 粉末を 5 重量%と、バインダとして 2 - エチルヘキサン酸カルシウムを 7 5 重量%及びエチルセルロースを 2 重量%と、溶媒として α - テルピネオールを 1 8 重量%を混合して C a O ペーストを調製し、この C a O ペーストを上記ガラス基板 1 3 上にスクリーン印刷法により塗布して C a O 膜 3 4 a を形成した。更に上記ガラス基板 1 3 を大気中で 1 5 0 ° C に 3 0 分間保持して乾燥した後に、大気中で 5 8 0 ° C に 1 0 分間保持して焼成した。このガラス基板を実施例 A - 2 9 とした。

【 0 0 4 2 】

[ 実施例 A - 3 0 ~ A - 4 1 ]

実施例 A - 2 9 と同一の C a O 粉末を、表 3 に示す夫々の条件下で処理し、C a O 粉末の表面にフッ化物層を夫々形成した。これら C a O 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 A - 2 9 と同様に C a O 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された C a O 粉末及び上記ガラス基板を夫々実施例 A - 3 0 ~ A - 4 1 とした。

【 0 0 4 3 】

[ 実施例 A - 4 2 ]

実施例 A - 2 9 と同一の条件で C a O 粉末の表面にフッ化物層を形成した。この C a O 粉末を実施例 A - 4 2 の C a O 粉末とした。

一方、実施例 A - 2 9 と同様にして前面ガラス基板の表面に表示電極及び透明

誘電体層を形成した。次に上記表面がフッ化物層により被覆されたCaO粉末を5重量%と、バインダとしてカルシウムジエトキシドを1.25重量%と溶媒としてエチルセロソルブを93.75重量%を混合してCaO分散液を調製し、このCaO分散液を上記ガラス基板13にスピンコート法により塗布してCaO膜を成膜した。更に上記ガラス基板を大気中で60℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で580℃に10分間保持して焼成した。このガラス基板を実施例A-42のガラス基板とした。

## 【0044】

## [実施例A-43～A-50]

実施例A-29と同一のCaO粉末を、表4に夫々示した条件下で処理して、夫々CaO粉末の表面にフッ化物層を形成し、これらCaO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例A-29と同様にCaO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたCaO粉末及びガラス基板を夫々実施例A-43～A-50とした。

## 【0045】

## [実施例A-51]

バインダとしてトリフルオロ酢酸カルシウムを用い、焼成温度を500℃としたことを除いて、実施例A-42と同様にしてガラス基板上にCaO膜を形成した。この表面にフッ化物層が形成されたCaO粉末及び上記ガラス基板を実施例A-51とした。

## 【0046】

## [実施例A-52]

バインダとしてカルシウムトリフルオロアセチルアセトネートを用いたことを除いて、実施例A-42と同様にしてガラス基板上にCaO膜を形成した。この表面にフッ化物層が形成されたCaO粉末及び上記ガラス基板を実施例A-52とした。

## 【0047】

## [実施例A-53]

バインダとしてカルシウムヘキサフルオロアセチルアセトネートを用いたこと

を除いて、実施例 A - 4 2 と同様にしてガラス基板上に C a O 膜を形成した。この表面にフッ化物層が形成された C a O 粉末及び上記ガラス基板を実施例 A - 5 3 とした。

【 0 0 4 8 】

〔比較例 A - 1〕

実施例 A - 1 と同様にガラス基板の表面に C a O 膜を電子ビーム蒸着法により形成したが、この C a O 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 A - 1 とした。

【 0 0 4 9 】

〔比較例 A - 2〕

実施例 A - 1 4 と同様にガラス基板の表面に C a O 膜をスパッタリング法により形成したが、この C a O 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 A - 2 とした。

【 0 0 5 0 】

〔比較例 A - 3〕

実施例 A - 1 9 と同様にガラス基板の表面に C a O 膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この C a O 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 A - 3 とした。

【 0 0 5 1 】

〔比較例 A - 4〕

実施例 A - 2 4 と同様にガラス基板の表面に C a O 膜をスピコート法により形成し乾燥・焼成したが、この C a O 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 A - 4 とした。

【 0 0 5 2 】

〔比較例 A - 5〕

表面を改質していない C a O 粉末を用いて、ガラス基板の表面にし実施例 A - 1 9 と同様にスクリーン印刷法により C a O 膜を形成した。上記 C a O 及び上記ガラス基板を比較例 A - 5 とした。

【 0 0 5 3 】



## 〔比較例 A - 6〕

表面を改質していない CaO 粉末を用いて、ガラス基板の表面にし実施例 E - 2 4 と同様にスピコート法により CaO 膜を形成した。上記 CaO 及び上記ガラス基板を比較例 A - 6 とした。

## 【0 0 5 4】

## 〔比較試験 A - 1 及び評価〕

実施例 A - 1 ~ A - 2 8 及び比較例 A - 1 ~ A - 4 のガラス基板上の CaO 膜表面に形成されたフッ化物層の厚さを X 線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また CaO 膜の耐環境性は、CaO が炭酸塩 ( $\text{CaCO}_3$ ) に変化する困難性で評価した。具体的には、炭酸塩層は、温度 4 0 °C で、湿度が 9 0 % の大気中 ( $\text{CO}_2$  濃度 : 約 3 0 0 p p m) に 2 週間放置した後に、X 線光電子分光法により CaO 膜の深さ方向の元素分析を行い、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) に由来するカーボンの確認される深さで評価した。この深さが浅い、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、保護膜が耐環境性に優れていることになる。

更に CaO 膜の放電開始電圧 (V f) は、実施例 A - 1 ~ A - 2 8 及び比較例 A - 1 ~ A - 4 のガラス基板をチャンバ内に設置し、このチャンバ内を排気後、4 0 0 T o r r の He - 2 % Xe 混合ガスで満たし、1 0 k H z の電圧を印加してそくていした。これらの測定結果を表 1 及び表 2 に示した。

## 【0 0 5 5】

【表 1】

種 別	CaO膜表面の改質条件						フッ化物 層の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧 (Tor r)						
			ガス	分圧	ガス	分圧			
実施例A-1	25	10	F <sub>2</sub>	152	-	-	30	1	165
実施例A-2	25	10	F <sub>2</sub>	72	-	-	18	1	162
実施例A-3	25	1	F <sub>2</sub>	38	-	-	15	1	160
実施例A-4	25	10	F <sub>2</sub>	38	-	-	12	2	162
実施例A-5	25	60	F <sub>2</sub>	38	-	-	26	1	158
実施例A-6	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	-	-	5	10	172
実施例A-7	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	10	7	170
実施例A-8	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	-	-	25	2	163
実施例A-9	25	1	HF	38	-	-	10	8	174
実施例A-10	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	3	10	172
実施例A-11	25	10	BF <sub>3</sub>	7.6	-	-	4	12	170
実施例A-12	25	10	SbF <sub>5</sub>	7.6	-	-	8	5	166
実施例A-13	25	10	SF <sub>4</sub>	7.6	-	-	8	6	167
比較例A-1	-	-	-	-	-	-	未処理	20	180

【0056】

【表2】

種 別	CaO膜表面の改質条件					フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性  炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 V <sub>f</sub> (V)
	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧 (Tor r)					
			ガス	分圧	ガス		分圧	
実施例A-14	25	10	F <sub>2</sub>	152	-	15	1	160
実施例A-15	25	1	F <sub>2</sub>	38	-	6	3	162
実施例A-16	25	60	F <sub>2</sub>	38	-	17	1	158
実施例A-17	100	10	F <sub>2</sub>	7.6		13	1	160
実施例A-18	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	4	3	163
実施例A-19	25	10	F <sub>2</sub>	152	-	43	2	185
実施例A-20	25	1	F <sub>2</sub>	38	-	19	5	191
実施例A-21	25	60	F <sub>2</sub>	38		37	3	180
実施例A-22	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	-	33	4	188
実施例A-23	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	10	8	194
実施例A-24	25	10	F <sub>2</sub>	152	-	37	3	180
実施例A-25	25	1	F <sub>2</sub>	38	-	20	3	182
実施例A-26	25	60	F <sub>2</sub>	38	-	40	2	176
実施例A-27	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	-	35	2	179
実施例A-28	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	8	10	191
比較例A-2	-	-	-	-	-	未処理	20	200
比較例A-3	-	-	-	-	-	未処理	25	205
比較例A-4	-	-	-	-	-	未処理	23	206

【0057】

表1および表2から明らかな様に、比較例A-1～A-4では、炭酸塩（ $\text{CaCO}_3$ ）が20nm及び25nmとかなり厚くCaO膜表面に形成されたのに対し、実施例A-1～A-28では、1～12nmと薄くなった。またCaO膜の表面に形成されたフッ化物の厚さが厚いほど炭酸塩の厚さが薄くなった。

また、放電開始電圧は、比較例1では、180Vであったのに対して、比較例1に対応する実施例1～13では、158～174Vと若干低くなり、比較例2～4では、200～206Vであったのに対し、比較例2～4に対応する実施例14～28では、158～191Vと低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判った。

【0058】

〔比較試験A-2及び評価〕

実施例A-29～A-53、比較例A-5及びA-6のCaO粉末の表面に形成されたフッ化物層の厚さを測定することは、CaO粉末が微細であるため困難であった。そこで参考として同様の条件で処理したCaOスパッタ膜表面のフッ化物層の厚さを、X線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また、CaO粉末の耐環境性は、上記比較試験A-1と同様にCaOの炭酸塩（ $\text{CaCO}_3$ ）に変化する困難性で評価した。具体的には、CaO粉末表面の炭酸塩層は、温度が40℃で、湿度が90%の大気中（ $\text{CO}_2$ 濃度：約300ppm）に2週間放置した後、赤外分光法（FT-IR）の拡散反射法により炭酸塩に由来する1450 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの吸光度を相対値（a、u、：a u b i t a r y u n i t）で表して評価した。上記吸光度の相対値が小さい、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、CaO粉末が耐環境性に優れていることになる。更に、CaO膜の放電開始電圧（Vf）は、上記比較試験A-1と同様にして測定した。これらの測定結果を表3及び表4に示した。

【0059】

【表 3】

【表 3】

種 別	CaO粉末表面の改質条件						フッ化物 層の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 V f (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧 (Tor r)						
			ガス	分圧	ガス	分圧			
実施例A-29	25	10	F <sub>2</sub>	152	-	-	15	9	183
実施例A-30	25	10	F <sub>2</sub>	72	-	-	11	21	181
実施例A-31	25	1	F <sub>2</sub>	38	-	-	6	20	190
実施例A-32	25	10	F <sub>2</sub>	38	-	-	15	12	183
実施例A-33	25	60	F <sub>2</sub>	38	-	-	17	8	180
実施例A-34	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	-	-	10	25	185
実施例A-35	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	9	24	196
実施例A-36	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	-	-	13	15	195
実施例A-37	25	1	HF	38	-	-	4	40	195
実施例A-38	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	4	52	196
実施例A-39	25	10	BF <sub>3</sub>	7.6	-	-	8	33	188
実施例A-40	25	10	SbF <sub>5</sub>	7.6	-	-	6	40	190
実施例A-41	25	10	SF <sub>4</sub>	7.6	-	-	5	38	191
比較例A-5	-	-	-	-	-	-	未処理	92	206

【0060】

【表 4】

【表 4】

種 別	CaO粉末表面の改質条件						フッ化物 層の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (°C)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧 (Tor r)						
			ガス	分圧	ガス	分圧			
実施例A-42	25	10	F <sub>2</sub>	152	-	-	15	9	180
実施例A-43	25	10	F <sub>2</sub>	72	-	-	11	21	185
実施例A-44	25	1	F <sub>2</sub>	38	-	-	6	20	186
実施例A-45	25	10	F <sub>2</sub>	38	-	-	15	12	180
実施例A-46	25	60	F <sub>2</sub>	38	-	-	17	8	176
実施例A-47	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	9	24	188
実施例A-48	100	10	F <sub>2</sub>	7.6			13	15	180
実施例A-49	25	1	HF	38	-	-	4	40	189
実施例A-50	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	4	52	192
実施例A-51	25	10	F <sub>2</sub>	152	-	-	15	9	176
実施例A-52	25	10	F <sub>2</sub>	152			15	9	179
実施例A-53	25	10	F <sub>2</sub>	152			15	9	183
比較例A-6	-	-	-	-	-	-	未処理	92	199

【0061】

表 3 及び表 4 から明らかな様に、炭酸塩が比較例 A - 5 及び A - 6 では、9 2 とかなり多く C a O 粉末表面に形成されたのに対し、実施例 A - 2 9 ~ A - 5 3 では、8 ~ 5 2 とかなり少なくなった。又 C a O 粉末 (C a O スパッタ膜) の表面の形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど炭酸塩が少なくなった。

又放電開始電圧は、比較例 5 及び 6 では、2 0 6 及び 1 9 9 V であったのに対し、実施例 A - 2 9 ~ A - 5 3 では、1 7 6 ~ 1 9 6 V と低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、P D P の性能が向上したことが判った。

## 【 0 0 6 2 】

## 〔実施例 B - 1 ~ B - 2 7 〕

先ず図 1 に示すように、厚さ 3 m m の前面ガラス基板 1 3 の表面に A g の表示電極 1 6 (膜厚 5  $\mu$  m) をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層 1 7 (膜厚 2 0  $\mu$  m) をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板 1 3 を大気中で 1 5 0  $^{\circ}$  C に 3 0 分間保持して乾燥した後に、大気中で 5 5 0  $^{\circ}$  C に 3 0 分間保持して焼成した。

## 【 0 0 6 3 】

実施例 A - 1 と同様装作で、ガラス基板の表面に表 5 に示す各種蒸着材を用いて蒸着膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を表 5 に示す夫々の条件で蒸着膜の表面を改質し、蒸着膜の表面にフッ化物層を形成した。これらガラス基板を夫々実施例 B - 1 ~ B - 2 7 とした。尚、実施例 B - 2 4 ~ B - 2 7 は、M g O に L a B<sub>6</sub>、L a<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、S c<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を夫々 2 m o l % 添加した蒸着材を用いて成膜し、フッ素改質を行った。

## 【 0 0 6 4 】

## 〔実施例 B - 2 8 ~ B - 5 0 〕

水中合成法により作製した表 6 に示した平均粒径が、約 5 0 0 Å の酸化物粉末 5 g を、表 6 に示す条件下でフッ素化处理し、酸化物粉末の表面を改質した。即ち酸化物粉末の表面をフッ化物層により被覆した。この酸化物粉末を実施例 B - 2 8 ~ B - 5 0 の酸化物粉末とした。

一方、図 3 に示すように、厚さ 3 m m の前面ガラス基板 1 3 の表面に A g の表示電極 1 6 (厚さ 5  $\mu$  m) をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスから

なる透明誘電体層 1 7 (膜厚 2 0  $\mu$  m) をスクリーン印刷法により形成した。次に、上記表面がフッ化物層により被覆された酸化物粉末を 5 重量%と、バインダとして焼成後、表 6 に示した酸化物となる有機酸化合物 1 . 2 5 重量%と、溶媒としてエチルセロソルブを 9 3 . 7 5 重量%を混合して分散液を調製し、この分散液を上記ガラス基板 1 3 にスピンコート法により塗布してスピンコート膜を成膜した。更に上記ガラス基板を大気中で 6 0  $^{\circ}$  C に 3 0 分間保持して乾燥した後に、大気中で 5 8 0  $^{\circ}$  C に 1 0 分間保持して焼成した。このガラス基板を実施例 B - 2 8 ~ B - 5 0 のガラス基板とした。

【 0 0 6 5 】



【表 5】

No.	材料	各種蒸着膜の表面改質条件				フッ化物膜厚さ [nm]	耐環境性 炭酸塩厚さ [nm]	放電開始電圧 Vf [V]
		温度 [℃]	時間 [分]	ガス	分圧 [Torr]			
実施例 B-1	SrO	25	1	HF	38	16	1	160
実施例 B-2	BaO					15	1	165
実施例 B-3	(Ca·Sr)O					12	2	155
実施例 B-4	(Mg·Sr)O					10	2	156
実施例 B-5	(Sr·Ba)O					16	1	160
実施例 B-6	Y2O3					8	2	192
実施例 B-7	Gd2O3					6	1	188
実施例 B-8	Dy2O3					5	2	182
実施例 B-9	CeO2					10	2	190
実施例 B-10	La2O3					7	4	176
実施例 B-11	Yb2O3					7	3	178
実施例 B-12	MgGd2O4					7	3	182
実施例 B-13	MgY2O4					8	3	176
実施例 B-14	MgLa2O4					6	2	172
実施例 B-15	CaGd2O4					5	1	185
実施例 B-16	CaY2O4					7	1	181
実施例 B-17	CaLa2O4					9	2	180
実施例 B-18	SrGd2O4					10	4	171
実施例 B-19	SrY2O4					10	4	168
実施例 B-20	SrLa2O4					12	3	174
実施例 B-21	BaGd2O4					15	3	177
実施例 B-22	BaY2O4					18	1	182
実施例 B-23	BaLa2O4					16	1	180
実施例 B-24	MgO:LaB6					10	2	162
実施例 B-25	MgO:La2O3					8	4	158
実施例 B-26	MgO:Sc2O3					12	5	157
実施例 B-27	MgO:Y2O3					12	2	158

【 0 0 6 6 】

【表 6】

【表6】

No.	材料		各種粉末の表面改質条件				フッ化物層厚 さ [nm]	耐環境性		放電開始電圧 Vf [V]
	粉末	ハインダ・	温度 [℃]	時間 [分]	ガス	分圧 [Torr]		炭酸塩 [a.u.]		
実施例 B-28	SrO	SrO	25	10	HF / N <sub>2</sub>	8 / 752	6	18	183	
実施例 B-29	BaO	BaO					7	16	198	
実施例 B-30	(Ca・Sr)O	(Ca・Sr)O					8	25	180	
実施例 B-31	(Mg・Sr)O	(Mg・Sr)O					5	17	185	
実施例 B-32	(Sr・Ba)O	(Sr・Ba)O					6	18	184	
実施例 B-33	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					4	16	216	
実施例 B-34	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					5	20	201	
実施例 B-35	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					6	20	206	
実施例 B-36	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					8	31	210	
実施例 B-37	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>					7	32	221	
実施例 B-38	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					5	25	209	
実施例 B-39	MgGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					4	20	209	
実施例 B-40	MgY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					3	18	196	
実施例 B-41	MgLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					4	25	198	
実施例 B-42	CaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					5	22	195	
実施例 B-43	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					6	16	193	
実施例 B-44	CaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					8	14	190	
実施例 B-45	SrGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					8	26	186	
実施例 B-46	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					9	20	189	
実施例 B-47	SrLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					10	21	194	
実施例 B-48	BaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					11	23	197	
実施例 B-49	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					7	27	203	
実施例 B-50	BaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					11	19	200	

【0 0 6 7】

【比較例 B - 1 ~ B - 2 7】

実施例 B - 1 ~ B - 2 7 と同様にガラス基板に、夫々蒸着膜を電子ビーム蒸着法により形成したが、この膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 B - 1 ~ B - 2 7 とし、表 7 に示した。

【 0 0 6 8 】

[ 比較例 B - 2 8 ~ B - 5 0 ]

表面を改質していない酸化物粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例 B - 2 8 ~ B - 5 0 と同様にスピコート法により酸化物膜を形成した。上記粉末及び上記ガラス基板を比較例 B - 2 8 ~ B - 5 0 とし、表 8 に示した。

【 0 0 6 9 】

【表 7】

【表 7】

No.	材料	各種 蒸着膜の表面改質条件	フッ化物層厚さ [nm]	耐環境性 炭酸塩厚さ [nm]	放電開始電圧 Vf [V]		
		温度 [℃]	時間 [分]	ガス	分圧 [Torr]		
比較例 B-1	SrO					22	185
比較例 B-2	BaO					28	186
比較例 B-3	(Ca・Sr)O					25	179
比較例 B-4	(Mg・Sr)O					22	176
比較例 B-5	(Sr・Ba)O					25	191
比較例 B-6	Y2O3					18	213
比較例 B-7	Gd2O3					20	206
比較例 B-8	Dy2O3					25	200
比較例 B-9	CeO2					16	198
比較例 B-10	La2O3					19	190
比較例 B-11	Yb2O3					26	208
比較例 B-12	MgGd2O4					16	212
比較例 B-13	MgY2O4					18	190
比較例 B-14	MgLa2O4					26	185
比較例 B-15	CaGd2O4					14	187
比較例 B-16	CaY2O4					16	189
比較例 B-17	CaLa2O4					20	192
比較例 B-18	SrGd2O4					22	192
比較例 B-19	SrY2O4					27	185
比較例 B-20	SrLa2O4					18	195
比較例 B-21	BaGd2O4					16	202
比較例 B-22	BaY2O4					14	201
比較例 B-23	BaLa2O4					24	206
比較例 B-24	MgO:LaB6					18	188
比較例 B-25	MgO:La2O3					14	180
比較例 B-26	MgO:Sc2O3					16	182
比較例 B-27	MgO:Y2O3					16	186

【0070】

【表 8】

【表8】

No.	材料		各種粉末の表面改質条件				フッ化物層厚さ [nm]	耐環境性		放電開始電圧 Vf [V]
	粉末	N イオン	温度 [℃]	時間 [分]	ガス	分圧 [Torr]		炭酸塩 [a.u.]		
比較例 B-28	SrO	SrO						101		201
比較例 B-29	BaO	BaO						103		213
比較例 B-30	(Ca・Sr)O	(Ca・Sr)O						92		196
比較例 B-31	(Mg・Sr)O	(Mg・Sr)O						90		190
比較例 B-32	(Sr・Ba)O	(Sr・Ba)O						106		198
比較例 B-33	Y2O3	Y2O3						100		232
比較例 B-34	Gd2O3	Gd2O3						115		216
比較例 B-35	Dy2O3	Dy2O3						121		218
比較例 B-36	Dy2O3	Dy2O3						130		230
比較例 B-37	CeO2	CeO2						140		232
比較例 B-38	La2O3	La2O3						121		240
比較例 B-39	MgGd2O4	MgGd2O4						120		216
比較例 B-40	MgY2O4	MgY2O4						109		200
比較例 B-41	MgLa2O4	MgLa2O4						98		209
比較例 B-42	CaGd2O4	CaGd2O4						95		212
比較例 B-43	CaY2O4	CaY2O4						107		210
比較例 B-44	CaLa2O4	CaLa2O4						112		199
比較例 B-45	SrGd2O4	SrGd2O4						96		196
比較例 B-46	SrY2O4	SrY2O4						89		196
比較例 B-47	SrLa2O4	SrLa2O4						80		200
比較例 B-48	BaGd2O4	BaGd2O4						92		212
比較例 B-49	BaY2O4	BaY2O4						96		210
比較例 B-50	BaLa2O4	BaLa2O4						108		211

【表 8】

【0071】

【比較試験 B-1 及び評価】

実施例 B - 1 ~ B - 2 7 及び比較例 B - 1 ~ B - 2 7 のガラス基板上の酸化物の蒸着膜表面に形成されたフッ化物層の厚さを X 線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また膜の耐環境性は、酸化物膜が炭酸塩に変化する困難性で評価した。具体的には、炭酸塩層は、温度 4 0 °C で、湿度が 9 0 % の大気中 (C O<sub>2</sub> 濃度 : 約 3 0 0 p p m) に 2 週間放置した後に、X 線光電子分光法により膜の深さ方向の元素分析を行い、炭酸塩に由来するカーボンの確認される深さで評価した。この深さが浅い、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、保護膜が耐環境性に優れていることになる。

更に膜の放電開始電圧 (V f) は、実施例 B - 1 ~ 2 7 及び比較例 B - 1 ~ B - 2 7 のガラス基板をチャンバ内に設置し、このチャンバ内を排気後、4 0 0 T o r r の H e - 2 % X e 混合ガスで満たし、1 0 k H z の電圧を印加して測定した。これらの測定結果を表 5 及び表 7 に示した。

【0 0 7 2】

[比較試験 B - 2 及び評価]

実施例 B - 2 8 ~ B - 5 0、比較例 B - 2 8 及び B - 5 0 の粉末の表面に形成されたフッ化物層の厚さを測定することは、粉末が微細であるため困難であった。そこで参考として同様の条件で処理したスパッタ膜表面のフッ化物層の厚さを、X 線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また、粉末の耐環境性は、上記比較試験 B - 1 と同様に炭酸塩に変化する困難性で評価した。具体的には、粉末表面の炭酸塩層は、温度が 4 0 °C で、湿度が 9 0 % の大気中 (C O<sub>2</sub> 濃度 : 約 3 0 0 p p m) に 2 週間放置した後、赤外分光法 (F T - I R) の拡散反射法により炭酸塩に由来する 1 4 5 0 c m - 1 付近のピークの吸光度を相対値 (a、u、: a u b i t a r y u n i t) で表して評価した。上記吸光度の相対値が小さい、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、粉末が耐環境性に優れていることになる。更に、膜の放電開始電圧 (V f) は、上記比較試験 B - 1 と同様にして測定した。これらの測定結果を表 6 及び表 8 に示した。

【0 0 7 3】

表 5 ~ 表 8 から明らかな様に、比較例 B - 1 ~ B - 2 7 では、炭酸塩が 1 4 n

m及び28nmとかなり厚く膜表面に形成されたのに対し、実施例B-1～B-27では、1～5nmと薄くなった。また膜の表面に形成されたフッ化物の厚さが厚いほど炭酸塩の厚さが薄くなった。

また、放電開始電圧は、比較例1～27では、176～213Vであったのに対して、比較例B-1～B-27に対応する実施例B-1～B-27では、155～192Vと若干低くなり、また比較例B-28～B-50では、190～240Vであったのに対し、比較例B-28～B-50に対応する実施例B-28～B-50では、180～221Vと低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判った。

【0074】

#### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、基板の表面にCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜を形成し、このCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の表面にフッ化物層を形成したので、FPDの製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜中のCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物が大気中のCO<sub>2</sub>ガスと殆ど反応しない。この結果、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜中のCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物がFPDの機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質することが殆どないので、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の耐環境性を向上できる。

また保護膜のうち基板と熱膨張係数が略同一のCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物と

の複合酸化物膜が接着されるので、熱サイクルにより保護膜が基板から剥離せず、保護膜の基板に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

【0075】

また基板の表面に形成されるCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜を、フッ化物層にて被覆されたCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末を用いて形成すれば、上記と同様にFPDの製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜中のCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物が大気中のCO<sub>2</sub>ガスと殆ど反応しない。この結果、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜中のCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物がFPDの機能を損なうおそれのある炭酸塩に変質することが殆どなく、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の耐環境性を向上できる。またCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、このCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のないCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末と略同一である。

【0076】

またフッ化物層がMO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> ( $0 \leq x < 2$ ,  $0 < y \leq 4$ ; Mは、Ca、Sr、Ba、アルカリ土類複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属と希土類金属との複合金属)であったり、フッ化物層をガス状フッ素化剤とCaO、SrO、



BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物との反応にて得たり、ガス状フッ素化剤として、フッ素ガス、フッ化水素ガス、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 又は $\text{SF}_4$ 等を用いたり、或いはフッ化物層の厚さを1～1000nmの範囲内に形成したりすれば、上記効果を更に顕著に奏することができる。

## 【0077】

また基板の表面にCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜を形成し、このCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜の表面にフッ化物層を形成すれば、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜中のCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物がFPDの機能にとって有害な炭酸塩に殆ど変質しないため、後工程で上記炭酸塩を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPDの製造コストを低減できる。

## 【0078】

またCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末をフッ化物層にて被覆し、このフッ化物層により被覆されたCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末とバインダと溶媒とを混合して調製されたCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物のペースト又はCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複

合酸化物の分散液を用いて基板の表面にCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜を形成すれば、上記と同様にCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜中のCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末がFPDの機能にとって有害な炭酸塩に殆ど変質しないため、後工程で上記炭酸塩を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPDの製造コストを低減できる。

【0079】

また圧力が1～760 Torrのガス状フッ素化剤によりCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜又はCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末を表面処理したり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF<sub>3</sub>、SbF<sub>5</sub>又はSF<sub>4</sub>等を用いたりすれば、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜又はCaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物粉末の表面に二次電子放出能の高いフッ化物層を比較的容易に形成することができる。

さらに上記保護膜を用いてFPDを製造すれば、FPDの製造工数を大幅に低減できるので、安価にFPDを製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明第1実施形態の保護膜が形成された前面基板の断面図。

【図2】

上記前面基板が組み込まれたPDPの要部断面図。

【図3】

本発明第2実施形態の保護膜が形成された前面基板の断面図。

【図 4】

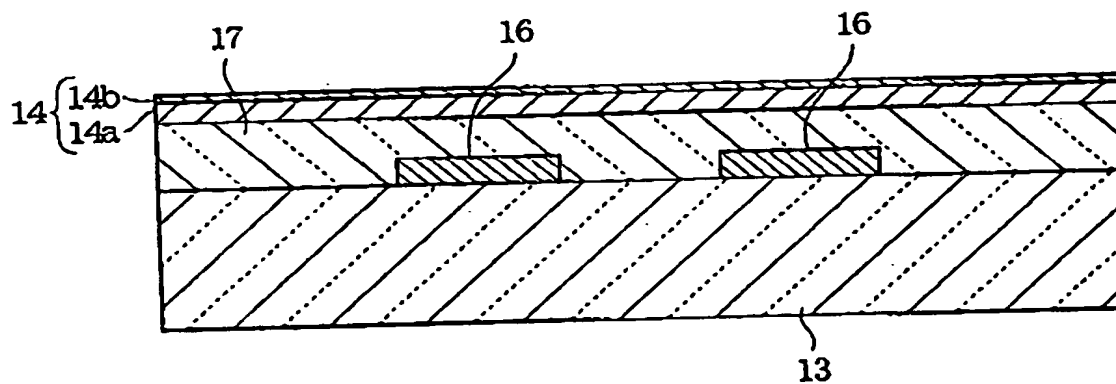
上記前面基板が組み込まれた PDP の要部断面図。

【符号の説明】

- 1 0 PDP (FPD)
- 1 1 背面ガラス基板
- 1 2 隔壁
- 1 3 前面ガラス基板 (基板)
- 1 4, 3 4 保護膜
  - 1 4 a CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、  
又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜
- 1 6 表示電極
- 1 7 透明誘電体層
- 1 8 放電セル
- 1 9 アドレス電極
- 2 1 蛍光体層
- 3 4 a CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、  
又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物の粉末を含有し  
た膜

【書類名】 図面

【図 1】



1 0 PDP (FPD)

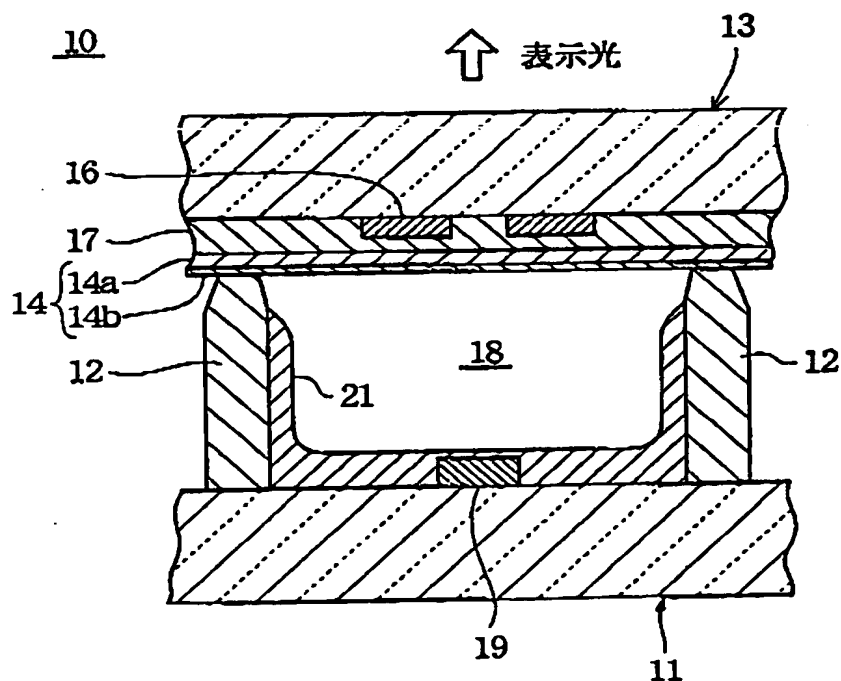
1 3 前面ガラス基板 (基板)

1 4 保護膜

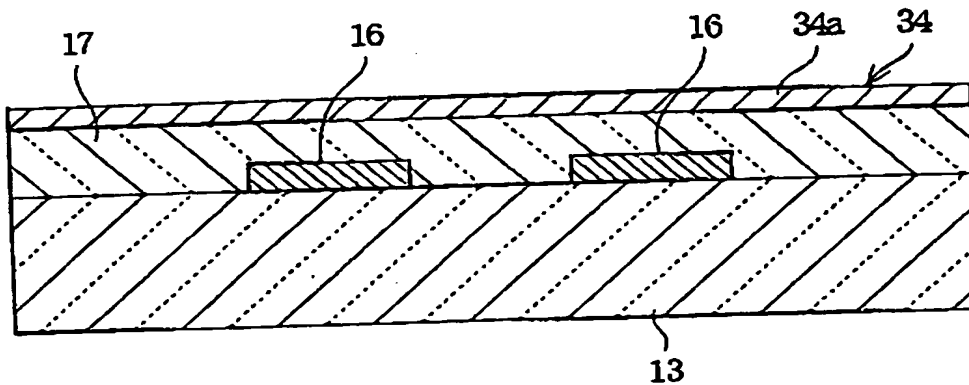
1 4 a  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ , アルカリ土類複合酸化物,  
希土類酸化物又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜

1 4 b フッ化物層

【図 2】



【図 3】



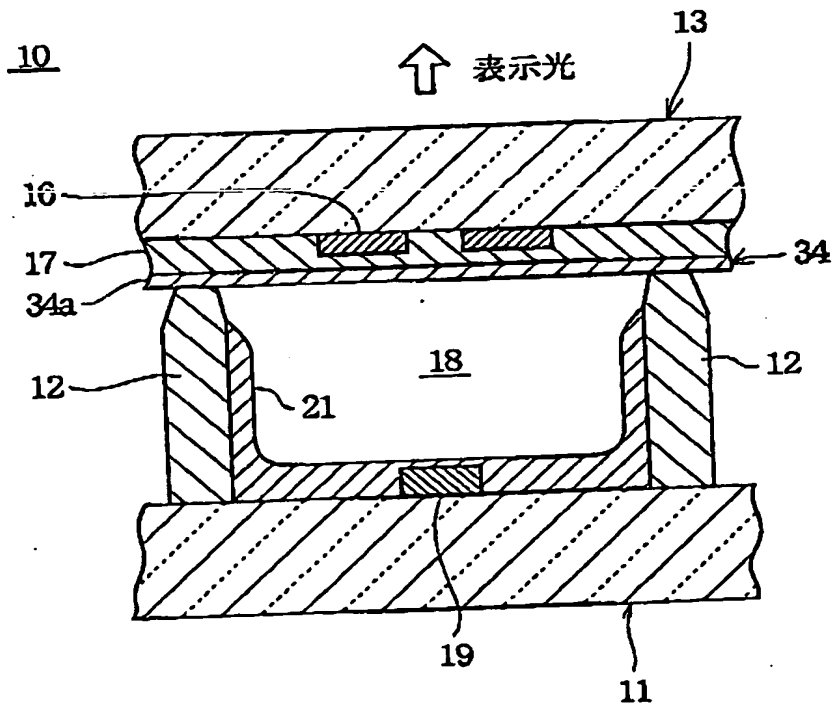
10 PDP (FPD)

13 前面ガラス基板 (基板)

14 保護膜

34a 表面をフッ素化した  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ , アルカリ土類複合酸化物, 希土類酸化物又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物の粉末を含有した膜

【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 F P D 用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いた F P D を提供する。

【解決手段】 基板（1 3）の表面に形成された C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜（1 4 a）と、該 C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜（1 4 a）の表面に形成されたフッ化物層（1 4 b）とからなる F P D 用保護膜、基板（1 3）の表面に形成された該 C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜（3 4 a）が、フッ化物層にて被覆された C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物膜粉末を用いて形成された F P D 用保護膜、上記フッ化物層が、 $MO_xF_y$ （但し、 $0 \leq x < 2$ 、 $0 < y \leq 4$ ：Mは、C a、S r、B a、アルカリ土類複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属と希土類金属との複合金属）である F P D 用保護膜、上記フッ化物層が、ガス状フッ素化剤と C a O、S r O、B a O、アルカリ土類複合酸化物、希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物と希土類酸化物との複合酸化物との反応によって得られた F P D 用保護膜、上記ガス状フッ素化剤が、フッ素ガス、フッ化水素ガス、 $BF_3$ 、 $SbF_5$ 又は $SF_4$ のいずれかである F P D 用保護膜と上記 F P D 用保護膜の製造方法並びに上記被覆粉末、ペースト、分散液および F P D からなる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号  
氏 名 三菱マテリアル株式会社